

HEAT REFLECTING LAYER SYSTEM FOR TRANSPARENT SUBSTRATE

Patent number: JP2000214304
Publication date: 2000-08-04
Inventor: LE MASSON PASCAL; MAURER MARC; HANS ALFRED; FISCHER KLAUS; BILLERT ULRICH
Applicant: SAINT GOBAIN VITRAGE
Classification:
- international: G02B1/11; B32B9/00; C03C17/34; C03C27/12; G02B5/26
- european:
Application number: JP19990359926 19991217
Priority number(s):

Also published as:

EP1010677 (A1)

Abstract of JP2000214304

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a layer system which uses well-known advantages (namely, high corrosion resistance and aging resistance) of the layer system containing an upper antireflection layer containing metal nitrides, which contains the aforementioned coating layer, and which has further improved properties concerning to mechanical and chemical durability.

SOLUTION: This heat ray reflecting layer system contains at least one functional layer based on silver and has a lower antireflection layer consisting of one or more kinds of metal oxides TiO₂, SnO₂, ZnO, Ta₂O₅ and Nb₂O₅. The upper part of the lower antireflection layer is replaced by a layer of ZnO. In another aspect, an extremely thin metal or subnitride layer is applied on the silver layer. The obtd. layer system is especially suitable for coating of a polymer film bonded to a glass substrate through an adhesive layer.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-214304

(P2000-214304A)

(43)公開日 平成12年8月4日(2000.8.4)

(51)Int.Cl.⁷
G 0 2 B 1/11
B 3 2 B 9/00
C 0 3 C 17/34
27/12
G 0 2 B 5/26

識別記号

F I
G 0 2 B 1/10
B 3 2 B 9/00
C 0 3 C 17/34
27/12
G 0 2 B 5/26

テマコト(参考)

A
A
Z
L

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平11-359926

(22)出願日

平成11年12月17日(1999.12.17)

(31)優先権主張番号 1 9 8 5 8 2 2 6 . 9

(32)優先日 平成10年12月17日(1998.12.17)

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(31)優先権主張番号 1 9 8 5 8 2 2 7 . 7

(32)優先日 平成10年12月17日(1998.12.17)

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(31)優先権主張番号 1 9 9 3 9 2 8 7 . 0

(32)優先日 平成11年8月19日(1999.8.19)

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 595052644

サンゴパン・ヴィトラージュ
フランス国、92400・クルブヴォワ、アヴ
ニユ・ダルザス、18、“レ・ミロワール”

(72)発明者 パスカル・ル・マソン

フランス国、エフー75012・パリ、アブニ
ユ・ネーブル、54

(72)発明者 マルク・モレ

ベルギー国、ベー-4800・ベルビエ、リ
ユ・ドウバテイス・7

(74)代理人 100062007

弁理士 川口 義雄 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 透明基板用熱反射層システム

(57)【要約】

【課題】 金属窒化物を含む上位反射防止層を含む層システムの公知利点(即ち高い耐蝕及び耐老化性)を利用して、このコーティング層を含み、特に機械的及び化学的耐性に関して更に改善された性質をもつ層システムを開発する。

【解決手段】 本発明の熱線反射層システムは銀をベースとする少なくとも1個の機能層を含み、金属酸化物TiO₂、SnO₂、ZnO、Ta₂O₅又はNb₂O₅の1種以上から構成される下位反射防止層をもつ。この下位反射防止層の上部は、ZnOから形成される層で置換されている。別の態様によると、銀層の上に非常に薄い金属又は亜窒化物層を配置する。この層システムは接着層を介してガラス基板に結合したポリマーフィルムのコーティングに特に適している。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銀をベースとする少なくとも1個の機能層と誘電反射防止層を含む透明基板用熱線反射層システムであって、下位反射防止層が1種以上の金属酸化物、特に TiO_2 、 SnO_2 、 Ta_2O_5 、 ZnO 、 Nb_2O_5 を含み、上位反射防止層が AlN 、 Si 、 N 又はその混合物を含み、銀層と上位反射防止層の間に好ましくは厚さ0.1～1nmの金属又は亜窒化物から形成される接着改善層が配置されていることを特徴とする前記層システム。

【請求項2】 接着改善層が Ti 、 Zr 、 Al 、 Cr 、 Ni もしくは Hf 又はその混合物又はその亜窒化物から形成されていることを特徴とする請求項1に記載の層システム。

【請求項3】 接着改善層が0.2～0.5nmの厚さをもつことを特徴とする請求項1又は2に記載の層システム。

【請求項4】 誘電反射防止層により相互に分離された2個の銀層を含むことを特徴とする請求項1から3のいずれか一項に記載の層システム。

【請求項5】 銀層間に配置された誘電反射防止層が下位反射防止層に対応する金属酸化物から形成され、金属プロッキング層が金属酸化物層の下で銀層に直接付着されていることを特徴とする請求項4に記載の層システム。

【請求項6】 銀層に付着された金属プロッキング層が約1～2nmの厚さをもつことを特徴とする請求項5に記載の層システム。

【請求項7】 基板-25～35nm TiO_2 -8～12nm Ag -1～2nm Ti -50～60nm TiO_2 -8～12nm Ag -0.1～0.5nm AlN -35～45nmの層系列を特徴とする請求項6に記載の層システム。

【請求項8】 銀から形成される少なくとも1個の機能層と誘電反射防止層を含む透明基板用熱線反射層システムであって、上位反射防止層が AlN 又は Si 、 N 等の金属窒化物を含み、下位反射防止層が TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、 Ta_2O_5 又は Nb_2O_5 型の ZnO 以外の1種以上の金属酸化物を含み、その上部即ち銀層に隣接する部分が特に5～15nmの厚みにわたって ZnO で置換されている前記層システム。

【請求項9】 ZnO から形成される部分層の光学厚みが ZnO 部分層で置換される酸化物層の部分の光学厚みに対応することを特徴とする請求項8に記載の層システム。

【請求項10】 金属窒化物から構成される上位反射防止層と銀層の間に厚さ0.1～1nm、好ましくは0.2～0.5nmの金属又は金属亜窒化物から形成される接着改善層が配置されていることを特徴とする請求項8又は9に記載の層システム。

【請求項11】 接着改善層が Ti 、 Zr 、 Al 、 Cr 、 Ni もしくは Hf 又はその混合物又はその亜窒化物から形成されていることを特徴とする請求項10に記載の層システム。

【請求項12】 中間誘電反射防止層により相互に分離された2個の銀層を含み、その上部即ち第2の銀層に直接隣接する部分が同様に ZnO 層で置換されていることを特徴とする請求項8から11のいずれか一項に記載の層システム。

10 【請求項13】 中間誘電反射防止層が金属窒化物-金属酸化物- ZnO の層系列、より特定的には $AlN-TiO_2-ZnO$ の層系列から形成されていることを特徴とする請求項12に記載の層システム。

【請求項14】 金属プロッキング層が中間反射防止層の下で第1の銀層に直接付着していることを特徴とする請求項12又は13に記載の層システム。

【請求項15】 金属プロッキング層が約1～3nmの厚さをもつことを特徴とする請求項14に記載の層システム。

20 【請求項16】 熱可塑性接着シートを介して2個のガラス基板と結合したポリエチレンテレフタレート型の透明ポリマーフィルムに付着して合わせガラスを形成することを特徴とする請求項1から15のいずれか一項に記載の層システム。

【請求項17】 請求項1から16のいずれか一項に記載の層システムの面の少なくとも1個に備えることを特徴とする軟質ポリマーフィルム。

【請求項18】 請求項17に記載のポリマーフィルムを含むことを特徴とする合わせガラス。

30 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は銀から形成される少なくとも1個の機能層と、金属窒化物、特に AlN 、窒化ケイ素 Si 、 N 又は金属とケイ素の混合窒化物の層を含む上位反射防止コーティングを含む誘電反射防止コーティングを含む透明基板用熱線反射層（太陽光線防護又は低輻射能）システムに関する。

【0002】

【従来技術】銀層から形成される機能層を含み、下位反射防止層と上位反射防止層を金属窒化物、好ましくは窒化アルミニウム又は窒化ケイ素から構成した積層体は文献EP-0281048B1から公知である。金属酸化物を誘電反射防止層として利用する場合と異なり、金属窒化物は特に高い機械的及び化学的耐性を示すという利点がある。この公知層システムは銀層の上に金属保護層をもたない。酸化（酸化雰囲気下のカソードスパッタリング）により得られる反射防止層の場合には、金属保護層又は亜酸化により得られる保護層が一般に必要である。そうしないと、上位反射防止層の反応性スパッタリング中に銀層が酸素により損傷する危険がある。

【0003】銀をベースとする層システムであって、窒化アルミニウムからなる誘電反射防止層を含むシステムも文献DE3941046C2から公知である。この層システムでは、銀から形成される機能層とその上に堆積される反射防止層の間に金属Znから形成される厚さ2~20nmのブロッキング層が配置されている。このブロッキング層は酸化による銀層の長期損傷の危険を回避できると思われる。しかし、金属Zn層は層システムの光透過率を低下させるので、この層システムは自動車フロントガラスの場合のように75%の光透過率が必要とされる場合には使用できない。

【0004】銀から形成される機能層と、金属酸化物又は金属窒化物から構成される誘電反射防止層を含み、2個の部分層から形成されるブロッキング層を銀層の上に配置した熱線反射層システムが文献DE4135701A1から公知である。このブロッキング層は銀層に直接堆積された厚さ0.2~0.5nmのPd又はPtから形成される第1部分層と、第1部分層に堆積され、Ti、Cr又はその混合物もしくはこれらの金属を少なくとも15%含有する合金から形成される厚さ0.5~5nmの第2部分層から構成される。2層から形成されるこのブロッキング層は層システムの耐湿性を増すと思われる。しかし、カソードスパッタリング装置に付加堆積チャンバーが必要になる。更に、PdとPtは非常に高価な金属であるため、この層システムの製造は高価になる。

【0005】文献DE19520843A1は、金属酸化物又は金属窒化物から構成される第1層と、Zn及び/又はTaの亜酸化物又はその混合物から構成される第2層と、銀から形成される機能層と、銀層に堆積され、Ti、Cr、Nb金属又はその混合物もしくはこれらの金属の1種を含有する合金から構成される第4の金属層又は金属亜酸化物層と、第1層の材料から形成される第5の上位反射防止層を含む層系列から構成される層システムを記載している。銀層に堆積された金属又は亜酸化により得られるブロッキング層はシステムの機械的及び化学的耐性を保証すると思われる。しかし、この層システムは合計5層の個別層を含む。

【0006】金属窒化物、より特定的にはAlN又はSi_xN_yから構成される上位反射防止層を含む層システムは良好な耐蝕性をもつ。しかし、その性質はあらゆる点でまだ不十分であることが判明した。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は金属窒化物を含む上位反射防止層を含む層システムの公知利点（即ち高い耐蝕及び耐老化性）を利用し、このコーティング層を含み、特に機械的及び化学的耐性に関して更に改善された性質をもつ層システムを開発することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明は2種の代替又は併用可能な態様を開発した。

【0009】第1の態様によると、本発明の層システムは上位反射防止層が特にAlN、Si_xN_y又はSiAlもしくはSiZr混合窒化物等の金属窒化物からなる少なくとも1層を含むことを特徴とする。上位反射防止層はこの種の材料のみから構成することが好ましい。下位反射防止層はTiO₂、SnO₂、Ta₂O₅又はNb₂O₅型の金属酸化物の1種以上から構成され、その上部即ち銀層に隣接する部分は5~15nmの厚みにわたってZnOで置換されている。ZnOから形成される部分層の光学厚みはZnOから形成される部分層で置換される金属酸化物層の部分の光学厚みに対応することが好ましい。

【0010】本明細書全体を通して、「反射防止層」なる用語は単層又は少なくとも2層の重層を意味する。この第1の態様によると、下位「反射防止層」は酸化物層とZnO層の少なくとも2層を重層しており、上位「反射防止層」は最低1個の層を含む。

【0011】この層構造は銀層の構造に好ましい効果がある。このため、銀層の厚さと赤外線反射を同一にしながら光透過率が増加する。更に、驚くべきことに、銀層に対する金属窒化物層の接着性の改善が得られる。更に、堆積作業中の効率と層システムの品質、より特定的にはその耐蝕性も著しく改善される。

【0012】これらの層の間に厚さ0.1~1nm、好ましくは0.2~0.5nmのTi、Zr、Al、Cr、NiもしくはHf又はその混合物又はその亜窒化物から形成される層を堆積することにより、銀層に対する金属窒化物層の接着性を更に改善することができる。

【0013】本発明の第2の態様によると、下位反射防止層はTiO₂、SnO₂、ZnO、Ta₂O₅又はNb₂O₅型の1種以上の金属酸化物から構成され、上位反射防止層は少なくとも1個のAlN、Si_xN_y又はその混合物(SiAl又はSiZr混合窒化物)の層を含む。上位反射防止層はこの種の材料のみから構成することが好ましい。更に、銀層と上位反射防止層の間に特に厚さ0.1~1又は2nmの金属又は亜窒化物から形成される接着改善層を配置する。

【0014】金属又は亜窒化物から形成される接着改善層はTi、Zr、Al、Cr、NiもしくはHf又はその混合物又はその亜窒化物から構成することが好ましい。この接着改善層の厚さは0.2~0.5nmが好ましく、極めて薄く、この層は恐らく不連続とみなすことができる。

【0015】本発明の第2の態様による層システムは、AlN層がAg層に直接隣接している層システムに比較して長期耐性を改善することが適当な試験により確認されたが、これはよりコンパクトな層系列が得られるため

であると考えられる。この態様では、AlN又はSi_xN_yから形成される隣接層に対する銀層の接着と固定が改善される。固定効果の決定的要因であるこのアンカー層の表面の再構成は後続金属窒化物層のスパッタリング時に明白に現れる。銀層に隣接する側でこのアンカー層は顕著な金属特性をもち、その原子配置により、銀層との良好な結合を助長する。その構造は窒化物の形成（ある種の窒化）により表面が変化し、窒化物層との良好な結合を可能にする。

【0016】下位反射防止層を金属窒化物でなく少なくとも金属酸化物から構成する点は何ら問題ない。実際に、金属酸化物のほうが場合によっては耐湿性が低いことがあるが、金属酸化物は金属窒化物よりも銀層に良好に接着するのでこれを相殺する。上記金属酸化物は良好にスパッタリングされる。金属酸化物は層システムの光学的性質にも好ましい効果があるので、本発明の層システムは全体として著しく改善された性質をもつ。

【0017】本発明のいずれかの態様による層システムは合わせガラスの製造に用いるポリエチレンレフタート（PET）型の軟質ポリマー透明フィルムのコーティングに特に適している。コーティングしたフィルムは、特にポリビニルブチラール（PVB）やポリウレタン（PU）から構成される熱可塑性接着シートを介して2枚のガラスシートに結合する。他の層システムはこの種の接着シートと直接接触すると紫外線の作用下で老化の徵候を示す傾向があるが、本発明の層システムではこのような徵候は認められないので非常に有利である。

【0018】

【発明の実施の形態】層システムの工業的製造は連続繰出式堆積装置で磁場を介するカソードスパッタリングにより実施することが好ましい。誘電反射防止層については、スパッタリングは夫々窒素又は窒化物層の作業ガスであるO₂又は場合によりN₂に対してある程度反応性である。金属によっては比較的低いスパッタリング効率でしかスパッタリングできないものもあるので、この材料種にあわせて例えば回転カソードスパッタリングや二重カソード式カソードスパッタリング等の最新スパッタリング技術を選択することが好ましい。

【0019】当然のことながら、本発明の層システムは誘電層により相互に分離された銀をベースとする機能層を2個含むこともできる。

【0020】銀層を1個でなく2個設けると、特に良好な選択性（光透過レベルと太陽光線の防護や低輻射率等の所望熱性質との良好なバランス）が得られる。2個の銀層の間に配置する「中間」誘電層も単層でも複数層でもよい。このような層は本発明の第1の態様に該当すると考えられ、即ち、第2の銀層に隣接する部分が厚さ5～15nmのZnOで「置換」されている。

【0021】実際に、2個の銀層の存在下では、その少なくとも一方は少なくとも本発明の態様の一方に該当す

ると考えられ、そのすぐ下にZnO層をもつか、及び／又はその上に（場合により窒化された）金属薄層をもつ。2個の銀層がこれらの条件を満たすと有利である。他方、第1の銀層の上に例えば厚さ1～3nmの金属型ブロッキング（摩耗）層を設け、その上の金属酸化物層をスパッタリングすべき場合に銀層を損傷しないようにすることが好ましい。

【0022】以下、非限定的な実施例により本発明を詳細に説明する。

10 【0023】実施例1～4

これらの実施例は本発明の第1の態様に該当し、PETフィルム形態の基板を使用する。

【0024】以下、本発明の層システムの実施例について記載し、ZnO中間層をもたない層システムと比較して層に得られる改善を実証する。

【0025】層システムは各場合に厚さ50μmのPET透明フィルムにスパッタリングする。コーティングしたPETフィルムを各々厚さ0.38mmの2枚のポリビニルブチラール（PVB）熱可塑性シートの間に挿入し、加圧オートクレープ内で熱と圧力を加えて公知方法でこれらのPVBシートから合わせガラスに加工する。こうして作製した30×30cm²の寸法の合わせガラスサンプルに下記試験を実施し、耐薬品性を調べる。

【0026】試験A：DIN50021による塩水噴霧試験

試験B：DIN50018によるKesternich試験

試験C：ANSI Z26.1による耐湿試験

【0027】各試験の実施後、縁部の腐食層の幅を測定する。腐食層の幅は層の耐蝕性の尺度である。層システムを合わせガラスで利用できるようにするために、サンプルは各試験時に縁部の腐食が最大幅3mm以内でなければならない。

【0028】耐蝕性の測定に関する上記試験に加え、層システムの部分層の凝集性を測定するANSI Z26.1及びECE R43による剥離試験（試験D）を実施する。この剥離試験では被覆PETシートを2枚のPVBシートのみに結合する。次に、熱と圧力下に上記合わせガラス製造工程を再び使用し、今度は各場合にガラスと隣接PVBシートの間に分離シートを挿入し、加圧とガラス及び分離シートの除去後にPVB-PET-PVB積層体を得る。剥離試験では、この後、層システムに隣接するPVBシートを一端で剥がして折り返し、180°の角度に力を加えて被覆PETシートから剥離する。PVBシートを剥離するために必要な力は、層システムに対するPVBシートの接着性と、層システムの部分層の凝集性の尺度である。

40 【0029】比較例1

比較例の層システムは30nm TiO₂-10nm Ag-40nm AlNの構成をもつ。

【0030】本発明による実施例1

実施例の層システムは20nmTiO₂-12nmZnO-10nmAg-40nmAlNの配置をもつ。なお、PETシートへの各部分層のスパッタリングは同一スパッタリング条件で実施する。

* 【0031】実施した試験の結果を下表にまとめる。試験Dの結果は5回の測定の平均値を示す。

【0032】

【表1】

*

	試験A	試験B	試験C	試験D
比較例1	4mm	3mm	腐食なし	0.5N/cm
実施例1	3mm	3mm	腐食なし	5.9N/cm

【0033】試験結果を比較すると、剥離力の著しい増加が認められるのみならず、塩水噴霧試験の結果の改善も認められる。

【0034】剥離試験後に比較例と実施例のPVBシートと被覆PETシートの表面の分析試験を実施すると、PVBシートの表面にはAlNしか検出されず、これに対してPETシートの層にはAgとTiが検出されるが、AlNは微量しか検出されない。剥離力の増加はPVBシートに対するAlNの接着性が高いためではなく、AlN層が銀層に良好に固定されるためであると結論することができる。

【0035】実施例2

本実施例は以下の層配置をもつ。PET基板-30nmTiO₂-12nmZnO-10nmAg-1nmTi-46nmTiO₂-12nmZnO-10nmAg-40nmAlN。

【0036】実施例3

本実施例は以下の層配置をもつ。PET基板-30nmTiO₂-13mmZnO-10nmAg-20nmAlN-31nmTiO₂-12nmZnO-10nmAg-40nmAlN。

【0037】実施例4

10※ 本実施例は以下の層配置をもつ。PET基板-30nmTiO₂-12mmZnO-10nmAg-1nmTi-46nmTiO₂-12nmZnO-10nmAg-0.2nmTi-40nmAlN。

【0038】本実施例は本発明の2種の態様を組み合わせた特徴をもつ。

【0039】これらの実施例も実施例1と同様の改善を示す。耐蝕性は従来技術の積層体よりも著しく良好である。

【0040】実施例5及び6

20これらの実施例は本発明の第2の態様に該当する。これらの実施例を上記比較例1と比較する。これらの実施例は上述のように作製する（堆積後に2枚のガラスシートを付着した2枚のPVBシートと結合）。

【0041】実施例5

本実施例の層システムは以下の配置をもつ。30nmTiO₂-10nmAg-0.5nmTi-40nmAlN。

【0042】実施した試験の結果を下表にまとめる。試験Dの結果は各場合で5回の測定の平均値を示す。

30【0043】

※ 【表2】

	試験A	試験B	試験C	試験D
比較例1	4mm	3mm	腐食なし	0.5N/cm
実施例5	腐食なし	腐食なし	腐食なし	9N/cm

【0044】試験結果を比較すると、剥離力の著しい増加のみならず、塩水噴霧スパッタリング試験とKesternich試験の双方で耐蝕性の驚くべき改善が認められる。

【0045】各場合に剥離試験後に比較例1と実施例5のPVBシートと被覆PETシートの表面の分析試験を実施すると、PVBシートの表面にはAlNしか検出されず、これに対してPETシートの層にはAgとTiが検出されるが、AlNは微量しか検出されない。従って、AlNはPVB表面に対する高い接着性を示すので、剥離試験時に測定された値はAlN層と銀層の接着性に関する直接の結論を提供する。

【0046】実施例6

下記層システムは可視スペクトル透過率が70%を上回る合わせガラスを作製することができ、同様に有効であ

ることが判明した。本システムは2個の銀層を使用する。PET基板-30nmTiO₂-10nmAg-1nmTi-56nmTiO₂-10nmAg-0.2nmTi-40nmAlN。

40【0047】結論として、本発明の2種の態様の目的は、積層体の他の層、特に有利ではあるが、公知の通り銀との接着性が不十分である窒化物層に対する銀層の接着性を強化することである。そこで、本発明は銀と窒化物の界面にアンカー層を設け、及び／又は銀の下にZnO層を設けた。本発明の別の独自の特徴は、好ましくはAg層が単層の場合に銀の下に酸化物層及び銀の上に窒化物層を設けることである。銀層が2層の場合には、第1の銀層の下に酸化物層を設けることが好ましい。第2の銀層（基板から最も遠い層）の上に窒化物層を設けることが好ましい。また、2個の銀層の間に金属酸化物单

独形態又は窒化物単独形態又はこれらの2種の材料を組み合わせた誘電層を設けることができる。例えば、Al_xN_y/ZnOの配置をもつ中間誘電層を設けることができる。
N/酸化物、特にAlN/TiO₂又はAlN/TiO*

フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 19939288.9
(32) 優先日 平成11年8月19日(1999. 8. 19)
(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)
(72) 発明者 アルフレッド・ハンス
ドイツ国、デーー52159・ロートゲン、グ
リューネブレイシュトラーセ・34・ア-

(72) 発明者 クラウス・フィツシャー
ドイツ国、デーー52477・アルスドルフ、
アドルフ・コルビング・ジユトラーセ・10
(72) 発明者 ウルリッヒ・ビラート
ドイツ国、デーー52066・アーヘン、シェ
ルフィーアシュトラーセ・32